



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 34 737 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
B 29 C 33/56
B 29 C 33/62
B 05 D 7/00

⑦① Aktenzeichen: 100 34 737.1
⑦② Anmeldetag: 17. 7. 2000
④③ Offenlegungstag: 21. 2. 2002

DE 100 34 737 A 1

⑦① Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE;
ACMOS Chemie GmbH & Co., 28199 Bremen, DE

⑦④ Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

⑦② Erfinder:
Wochnowski, Horst, Dr., 22844 Norderstedt, DE;
Klyszcz-Nasko, Holger, Dr., 28816 Stuhr, DE;
Baalmann, Alfred, Dr., 27711
Osterholz-Scharmbeck, DE; Vissing, Klaus-D.,
Dipl.-Phys., 27321 Morsum, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 195 43 133 C2
DE 196 14 557 A1
DE 44 17 235 A1
EP 08 41 140 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung einer permanenten Entformungsschicht durch Plasmapolymerisation auf der Oberfläche eines Formteilwerkzeugs, ein nach dem Verfahren herstellbares Formteilwerkzeug und dessen Verwendung
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung einer permanenten Entformungsschicht durch Plasmapolymerisation auf der Oberfläche eines Formteilwerkzeugs, wobei durch zeitliche Variation der Polymerisationsbedingungen ein Gradientenschichtenaufbau in der Entformungsschicht erzeugt wird.

DE 100 34 737 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer permanenten Entformungsschicht durch Plasmapolymersation auf der Oberfläche eines Formteilwerkzeugs, ein nach dem Verfahren herstellbares Formteilwerkzeug und dessen Verwendung.

[0002] In der Technik ist es von entscheidender Bedeutung, daß Formteile, die in einem Formteilwerkzeug ausgeformt werden, leicht aus diesem entnehmbar sind, wobei selbstverständlich eine unbeschädigte Entnahme des Formteils möglich sein soll.

[0003] Zur Erleichterung der Entformung werden daher üblicherweise Trennmittel verwendet.

[0004] Aus dem Stand der Technik sind Trennmittelsysteme, beispielsweise in Form von Lösungen oder Dispersionen bekannt, die normalerweise auf die Oberfläche des Formteilwerkzeugs aufgesprüht werden. Diese Trennmittelsysteme bestehen aus trennaktiven Wirkstoffen und einem Trägermedium, in der Regel organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe (teilweise auch chloriert), und Wasser. Solche aufgesprühten Trennmittelsysteme trennen im wesentlichen immer das Formteil von dem Formteilwerkzeug durch eine Mischung aus einem Kohäsionsbruch und einem Adhäsionsbruch, wobei jedoch meistens Trennmittel auf dem zu trennenden Formteil verbleibt. Dies kann vielfach zu Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung, z. B. beim Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren des Formteils, führen. Es muß daher ein Reinigungsschritt zwischengeschaltet werden, was zusätzliche Kosten hervorruft. Zudem muß vor jeder Ausformung (oder zumindest regelmäßig) Trennmittel auf die Oberflächen der Formgebungswerkzeuge aufgetragen werden, was ebenfalls kostspielig ist und zu ungleichmäßigen Entformungsergebnissen führen kann. Schließlich emittieren diese Trennmittelsysteme erhebliche Mengen von Lösungsmitteln in die Umwelt.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind auch sogenannte semipermanente Trennmittel bekannt, die im Vergleich zu den herkömmlichen, bereits oben beschriebenen Trennmittelsystemen eine verlängerte Standzeit bereitstellen und demnach etwas kostengünstiger sind. Jedoch muß auch bei diesen semipermanenten Trennmitteln von Zeit zu Zeit Trennmittel nachgegeben werden, und es ist ebenfalls nicht auszuschließen, daß Trennmittel auf dem zu trennenden Formteil verbleibt. Am Markt erhältliche Produkte trennen darüberhinaus Polyurethan-Formteile nicht oder nur schlecht.

[0006] Bekannt sind ebenfalls Trennmittelkompositionen, die den zu formenden Formmassen intern zugegeben werden können, innerhalb der Formmassen an deren Grenzflächen wandern und an diesen Grenzflächen den Trennprozeß auslösen. Durch diese internen Trennmittelsysteme entfällt das ständige Auftragen des Trennmittels auf die Formteilwerkzeuge, wodurch zum einen Kosten gespart werden können, und zum anderen die Produktivität gesteigert werden kann. Bei Verwendung interner Trennmittelsysteme ergeben sich üblicherweise aber Schwierigkeiten beim Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren der entformten Formteile durch das Vorhandensein bzw. Austreten des internen Trennmittels.

[0007] In der EP 0 841 140 A2 wird ein Verfahren zur Verbesserung des Lösens des Formteils aus dem Formteilwerkzeug beschrieben, bei dem durch eine Plasmabeschichtung die Oberflächenenergie herabgesetzt ist. Solche plasmapolymere Schichten mit niedriger Oberflächenenergie sind bereits bekannt, wie beispielsweise in der DE 195 43 133.2 beschrieben. Solche Schichten lassen sich derart einstellen, daß ausgehärtete Kunststoffgegenstände keine chemische Reaktion mit der Oberfläche der plasmapolymere Schichten eingehen. Dennoch sind recht hohe Adhäsionskräfte zu verzeichnen, was dazu führen kann, daß bestimmte Formteile erst entformt werden können, wenn die entsprechenden Formmassen vollständig ausgehärtet sind, da ansonsten eine Schädigung der Oberfläche der entformten Gegenstände auftreten kann. Die Trennwirkung und die Produktivität bei der Verwendung solcher plasmapolymere Schichten ist demnach nicht zufriedenstellend.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und das gattungsgemäße Verfahren dahingehend weiterzubilden, daß auf den Formteilwerkzeugen durch Plasmapolymersation eine niederenergetische und trennaktive Oberfläche geschaffen wird, die derart stabil ist, daß ihre Eigenschaften permanent erhalten bleiben.

[0009] Ferner besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine entsprechende permanente Entformungsschicht bereitzustellen und deren Verwendung zu ermöglichen.

[0010] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß durch zeitliche Variation der Polymerisationsbedingungen ein Gradientenschichtenaufbau in der Entformungsschicht erzeugt wird.

[0011] Dabei wird vorgeschlagen, daß als Precursor der Polymerisationsreaktion vorzugsweise Silikonverbindungen, fluorierte Silikonverbindungen, Kohlenwasserstoffe oder zumindest teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe, bevorzugt wenigstens ein Siloxan, besonders bevorzugt Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und/oder Octamethyltrisiloxan verwendet wird.

[0012] In einer Ausführungsform der Erfindung wird auch vorgeschlagen, daß bei der Plasmapolymersation Sauerstoffgas oder sauerstoffhaltiges Gas, wie z. B. Luft, CO₂, N₂O, etc., eingesetzt wird, wobei vorzugsweise die Konzentration des Sauerstoffgases während der Plasmapolymersation verringert wird.

[0013] Auch ist vorgesehen, daß die Bedingungen so gewählt werden, daß weniger Energie in das Plasma eingekoppelt wird, als zur vollständigen Fragmentierung der Precursor der Polymerisationsreaktion notwendig ist.

[0014] Erfindungsgemäß wird außerdem vorgesehen, daß die Bedingungen so gewählt werden, daß eine im wesentlichen geschlossene Beschichtung der Oberfläche des Formteilwerkzeugs erreicht wird.

[0015] Vorzugsweise wird eine Schichtdicke der Entformungsschicht von zwischen 1 nm und 10 µm, bevorzugter von zwischen 10 nm und 5 µm und höchst bevorzugt von zwischen 100 nm und 1 µm gebildet wird.

[0016] Ferner kann vorgesehen sein, daß die Plasmapolymersation in einer Zeitdauer von 1 Sekunde bis 1 Stunde, bevorzugt von 30 Sekunden bis 30 Minuten und höchst bevorzugt von 3 Minuten bis 20 Minuten durchgeführt wird.

[0017] Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, daß die Oberfläche des Formteilwerkzeugs zur Reinigung und/oder Aktivierung derselben vor der Plasmapolymersation mit einem Gasplasma behandelt wird.

[0018] Die Erfindung betrifft außerdem ein Formteilwerkzeug mit einer erfindungsgemäß herstellbaren permanenten Entformungsschicht, wobei vorzugsweise an der Oberfläche der Entformungsschicht keine stark wechselwirkenden oder

reaktiven Gruppen angeordnet sind.

[0019] Besonders bevorzugt ist vorgesehen, daß an der Oberfläche der Entformungsschicht ein hoher Anteil an CH_3 - und CF_3 -Gruppen vorliegt.

[0020] Schließlich betrifft die Erfindung noch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Formteilwerkzeugs zur Ausformung von Kunststoffgegenständen, vorzugsweise Gegenständen aus Polyurethan, besonders bevorzugt aus Polyurethanschaum.

[0021] Das Ziel der Herstellung einer trennaktiven Beschichtung mit außerordentlich fester Anbindung derselben an die Formteilwerkzeugoberfläche ist erfindungsgemäß dadurch zu erreichen, daß durch die zeitliche Variation der Bedingungen der Plasmapolymersation die Trennwirkung im Schichtenaufbau nach außen, d. h. zum Formteil hin, zunimmt (Gradientenschichtenaufbau).

[0022] Der Gradientenschichtenaufbau der Trennschicht soll also so ausgestaltet sein, daß ein Übergang von einer Haftvermittlung, in Form einer besonders stabilen Grundschrift, auf der Oberfläche des Formteilwerkzeugs zur eigentlichen Trennschicht in Richtung des Formteils ermöglicht wird, wobei in dieser Richtung die Trennwirkung zunimmt.

[0023] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Entformungsschicht bereitgestellt werden kann, die eine sowohl niederenergetische als auch eine trennaktive Oberfläche liefert. Durch einen solchen Aufbau können beispielsweise kleinere Fehlstellen, die z. B. durch mechanische Einflüsse hervorgerufen werden, in einem großen Maße ausgeglichen werden, ohne daß die Entformungsschicht nicht mehr verwendbar ist. Die Zugabe externer und/oder interner Trennmittel ist dabei nicht erforderlich; deren Verwendung ist allerdings weiterhin möglich, wenn damit bestimmte zusätzliche Effekte erreicht werden sollen, z. B. zur gezielten Beeinflussung der Oberfläche der Formteile.

[0024] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Entformungsschicht ermöglicht zudem eine unbeschädigte Entnahme des Formteils aus den Formteilwerkzeugen, liefert die gewünschte Oberflächengüte der Formteile, beispielsweise keine Fließfehler, gute Oberflächenstrukturen, eine gute Haptik usw.. Überdies ermöglicht es ein gutes Finish, d. h. ohne Zwischenschaltung eines Reinigungsschrittes können die entformten Formteile, beispielsweise durch Kleben, Kaschieren, Lackieren oder Metallisieren, weiterverarbeitet werden. Ein Übertrag vom Formteil auf die Trennschicht wird vermieden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Entformungsschicht ist umweltfreundlich sowie kostengünstig, da sie eine permanente Trennschicht darstellt.

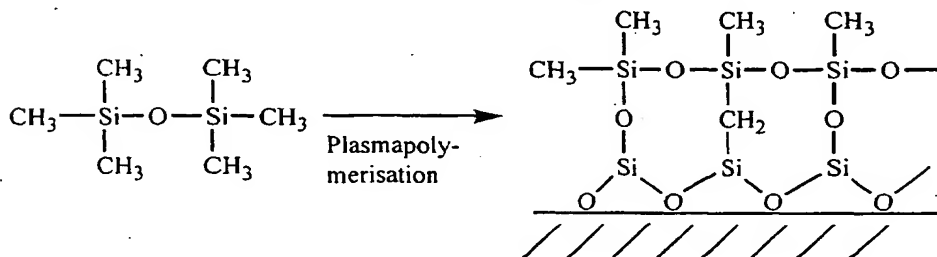
[0025] Die erfindungsgemäß hergestellte Entformungsschicht hat sich gegenüber üblichen aromatischen und nicht-aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzin oder Isopropanol, als beständig erwiesen. Die Trennschicht ist daher ohne weiteres und leicht mit Reinigungsbenzin und einem weichen Tuch säuberbar. Darüberhinaus ist eine hohe Temperaturbeständigkeit zu beobachten gewesen, wenigstens bis 200°C , teilweise noch darüber. Durch den Gradientenschichtenaufbau der Trennschicht ist diese trotz mechanischer Verletzungen über einen langen Zeitraum einsetzbar, ohne daß die Trennwirkung beeinträchtigt wird. Bei stärkeren Beschädigungen ist aber auch ein Nachbeschichten ohne weiteres möglich.

[0026] Plasmapolymersation ist ein Prozeß, bei dem aus einem aus Precursor-Molekülen bestehenden Dampf in einer hochfrequenten elektrischen Entladung unter Einwirkung von Ionen, Elektronen und Photonen Molekülfragmente gebildet werden, die unter definierten Randbedingungen zur Bildung einer amorphen, i. d. R. vernetzten Polymerschicht auf einem Substrat führen. Plasmapolymersation unterscheidet sich von einer Polymerisation im konventionellen Sinne, bei der unter chemischer Vernetzung Polymere gebildet werden, dadurch daß das Ausgangsmaterial zunächst fragmentiert und anschließend polymerisiert wird.

[0027] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die in das Plasma eingekoppelte Energiemenge von Bedeutung, da es zum Aufbau eines Gradientenschichtenaufbaus wesentlich ist, daß keine vollständige Fragmentierung der Precursor-Moleküle erfolgt, was im folgenden noch detaillierter anhand eines Beispiels erläutert werden soll.

[0028] Die Eigenschaften der polymerisierten Schichten, z. B. Struktur, Härte, Dichte, Trennwirkung, etc., sind abhängig von den Betriebsparametern der Plasmaanlage, wie Druck, Durchflußrate, Leistung in der Entladung und Art der Precursor-Moleküle. Durch geeignete Wahl und zeitliche Variation der obigen Parameter läßt sich erreichen, daß z. B. für den Fall der Polymerisation siliciumorganischer Verbindungen das anorganische Netzwerk (glasähnlich) direkt auf der Formoberfläche und das organische Netzwerk auf dem anorganischen Netzwerk kontinuierlich aufgebracht wird. Dadurch wird eine optimale Haftung zum Untergrund und eine optimale Permanenttrennwirkung zum Formteil hin (z. B. durch einen hohen Anteil CH_3 - und/oder CF_3 -Gruppen in der Oberfläche) erreicht.

[0029] Am Beispiel von Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wird die Precursor-Struktur (links) einer möglichen (idealierten und vereinfachten) plasmapolymersierten Struktur (rechts) gegenübergestellt.



[0030] Die Siloxandipole weisen zur Phasengrenzfläche, während die freie Oberfläche in dichter Packung durch Methylgruppen abgedeckt wird, die eine quasifluide, äußerst trennaktive Schicht ergeben.

[0031] Durch den richtig gewählten Energieeintrag erfolgt zunächst eine weitgehende Spaltung der Si-C-Bindungen, aber ein weitgehender Erhalt der Si-O-Bindungen, was zur Ausbildung einer äußerst stabilen SiO_2 -Grundschrift auf der Oberfläche des Formteilwerkzeugs führt. Hierfür und für die weitere Kopplung an darüberliegende Schichten ist auch

eine ausreichende Konzentration an O₂-Gas wichtig. Hierauf wird dann wieder durch den gewählten Energieeintrag ein z. B. methylgruppenreicher Schichtaufbau zur freien Oberfläche durchgeführt.

[0032] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele im einzelnen erläutert sind.

Beispiele

[0033] Die Beschichtung von Substraten mit Plasmapolymerisation wurde in einer Anlage durchgeführt, wie sie schematisch in der beigefügten Zeichnung dargestellt ist.

[0034] In der Zeichnung ist die eigentliche Reaktionskammer mit 10 bezeichnet. Zur visuellen Kontrolle der Reaktion ist ein Sichtfenster 11 vorgesehen. Die Precursorgase für die Plasmapolymerisationsreaktion werden über Leitung 20 zugeführt, die mit Gasregelventilen 22 (mit Absperrventil) versehen ist. Zur Erzeugung der Niederdruckbedingungen in der Reaktionskammer sind unterhalb eines Absperrventils 23 eine Roots-pumpe 24 und eine Drehschieberpumpe 25 angeordnet. Die Druckmessung erfolgt über Druckmeßeinheit 26. Für den Energieeintrag in das Plasma ist ein HF-Generator 30 mit Anpaßnetzwerk vorgesehen.

[0035] Bei den durchgeführten Versuchen wurde eine Reaktionskammer mit den Abmessungen 65 cm/78 cm/70 cm (Höhe/Breite/Tiefe) mit einem Gesamtvolumen von 355 Litern und einem Nutzvolumen von 115 Litern eingesetzt. Die Anregungsfrequenz lag bei 13,56 MHz bei einer maximalen HF-Leistung von 2.500 W. Die Pumpleistung betrug 400 m³/h bei 0,3 mbar.

[0036] Als Substrate wurden Testformen aus einer AlMg₃-Legierung verwendet. Die Platten hatten eine Stärke von 10 mm und eine Kantenlänge von 100 mm mit abgefräster Oberfläche von definierter Rauigkeit. Vor Aufbringen der Beschichtung durch Plasmapolymerisation wurden die Testformen einer konventionellen Reinigung unterzogen.

[0037] Die Testreihen ergaben, daß niederenergetische Oberflächen, d. h. solche, die auf glatten Substraten einen Wasserrandwinkel von > 100° aufweisen, in der beschriebenen Anlage mit einem Gasgemisch aus Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Sauerstoff bei einem Gasflußverhältnis von 1/0 bis 1/4 erzeugt werden können. Permanente Trennschichten ergeben sich bei der beschriebenen Anlage mit dem genannten Gasgemisch insbesondere bei einem Gasflußverhältnis von 4,1/1 bis 5,7/1 und einer Generatorleistung zwischen 500 und 650 W bei Aufbringen der letzten Schicht(en).

Beispiel 1

[0038] Testformen wurden gemäß des in Tabelle 1 dargestellten Protokolls durch Plasmapolymerisation beschichtet.

Tabelle 1

	Gasart	Gasfluß [cm ³ /min]		
		Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3
Gas 1	O ₂	100		9
Gas 2	HMDSO		20	52
Gas 3	H ₂	500	80	
Leistung (W)		1000	1500	600
Zeit (s)		150	60	1200
Druck Ba (mbar)		0,096	0,047	0,034

Beispiel 2

[0039] Testformen wurden gemäß des in Tabelle 2 dargestellten Protokolls durch Plasmapolymerisation beschichtet.

Tabelle 2

	Gasart	Gasfluß [cm ³ /min]		
		Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3
Gas 1	O ₂	100		12
Gas 2	HMDSO		20	50
Gas 3	H ₂	500	80	
Leistung (W)		1000	1500	600
Zeit (s)		150	60	1200
Druck Ba (mbar)		0,093	0,046	0,033

Beispiel 3

[0040] Testformen wurden gemäß des in Tabelle 3 dargestellten Protokolls durch Plasmapolymerisation beschichtet. 20

Tabelle 3

	Gasart	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4	Schritt 5	Schritt 6	Schritt 7	Schritt 8
Gas 1	O ₂	100	100	100	50	23	23	16	9
Gas 2	HMDSO			5	10	46	46	49	52
Gas 3	H ₂	500	100						
Leistung (W)		1000	2000	2300	1100	1100	500	500	600
Zeit (s)		300	60	60	60	300	300	300	300
Druck Ba (mbar)		0,093	0,061	0,059	0,047	0,044	0,040	0,035	0,033

Beispiel 4

[0041] Testformen wurden gemäß des in Tabelle 4 dargestellten Protokolls durch Plasmapolymerisation beschichtet. 40

Tabelle 4

	Gasart	Schritt 1	Schritt 2	Schritt 3	Schritt 4	Schritt 5	Schritt 6
Gas 1	M5515*	0	0	0	0	0	15
Gas 2	O ₂	100	100	100	50	23	15
Gas 3	HMDSO	0	0	5	10	46	0
Gas 4	H ₂	500	100	0	0	0	0
Leistung (W)		1000	2000	2300	1100	1100	1000
Zeit (s)		300	60	60	60	300	60
Druck Ba (mbar)		0,085	0,056	0,049	0,036	0,041	0,052

* M5515 - Octamethyltrisiloxan 60

[0042] Die beschichteten Testformen wurden auf ihre Entformungseigenschaften untersucht. Dazu wurden die beschichteten Platten an den Seiten und auf der Unterseite mit externem Trennmittel behandelt. Eine Benetzung der beschichteten Oberseite wird dabei vermieden. Eine Weichschaum-Plattenform (200 × 200 × 20 mm) wird ebenfalls mit dem Trennmittel eingesprüht und bei 60°C Vorlauftemperatur beheizt. Die Prüfplatte wird auf den Formboden gelegt und der Freiraum an den Seiten mit Zuschnitten aus Polyurethan-Weichschaum ausgefüllt. Die Platte wird auf ca. 50°C, gemessen auf der beschichteten Oberfläche, temperiert. 65

[0043] Anschließend wird auf die Prüfplatte ein Polyurethanschaumsystem (Lagopur COC, 198, Fa. LAGOMA) auf-

gebracht. Hierzu werden 50 g Polyol und eine entsprechende Menge Isocyanat eingesetzt. Nach 5 Minuten Reaktionszeit wird das Teil entnommen und die Trennwirkung von der beschichteten Oberfläche beurteilt. Bei guter Trennwirkung wird die Prozedur so lange wiederholt, bis entweder die Trennwirkung nachläßt oder von einer permanenten Trennwirkung ausgegangen werden kann (mindestens 10 Teile).

5 [0044] Die Trennwirkung wurde gemäß dem folgenden Schema beurteilt:

Tabelle 5

1	Teil klebt in der Form fest
2	Teil geht nur mit Kraftanwendung aus der Form
10	Teil muß mit stärkerem Ziehen entnommen werden
20	Teil kann mit leichtem Ziehen entnommen werden
30	Teil kann ohne jede Kraftanwendung sehr leicht entnommen werden

[0045] Die Ergebnisse für die Trennwirkung der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Permanentbeschichtungen ist in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Trennwirkung	1. Entformung	2.-5. Entformung	6.-10. Entformung
Beispiel 1	30	20	20
Beispiel 2	30	30	20
Beispiel 3	30	20	20
Beispiel 4	30	20	20

[0046] In allen Fällen wurden die gewünschten Oberflächeneigenschaften erreicht. Auf der Beschichtung waren keinerlei Rückstände von den Formlingen festzustellen.

[0047] Die Permanenz der mit Plasmapolymerisation hergestellten Trennschichten erfolgte mit Hilfe eines oberflächenanalytischen Verfahrens (ESCA (Electronenspektroskopie für die chemische Analyse)). Dabei hat sich gezeigt, daß kein signifikanter Übertrag des charakteristischen Elementes der Trennschicht (Si) auf das zu entformende Bauteil stattfindet. Durch die nachhaltige Nutzbarkeit der Trennwirkung und den Beweis, daß sich die Entformungsschicht durch Abtrag nicht selbst verbraucht, ist die Permanenz der Beschichtung gezeigt.

[0048] Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer permanenten Entformungsschicht durch Plasmapolymerisation auf der Oberfläche eines Formteilwerkzeugs, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch zeitliche Variation der Polymerisationsbedingungen ein Gradientenschichtenaufbau in der Entformungsschicht erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor der Polymerisationsreaktion Silikonverbindungen, fluorierte Silikonverbindungen, Kohlenwasserstoffe oder zumindest teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor der Polymerisationsreaktion wenigstens ein Siloxan verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor der Polymerisationsreaktion Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und/oder Octamethyltrisiloxan verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Plasmapolymerisation Sauerstoffgas oder sauerstoffhaltiges Gas eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Sauerstoffgases während der Plasmapolymerisation verringert wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingungen so gewählt werden, daß weniger Energie in das Plasma eingekoppelt wird, als zur vollständigen Fragmentierung der Precursor der Polymerisationsreaktion notwendig ist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bedingungen so gewählt werden, daß eine im wesentlichen geschlossene Beschichtung der Oberfläche des Formteilwerkzeugs erreicht wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schichtdicke der Ent-

formungsschicht von zwischen 1 nm und 10 µm, bevorzugt von zwischen 10 nm und 5 µm und höchst bevorzugt von zwischen 100 nm und 1 µm gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmapolymerisation in einer Zeitdauer von 1 Sekunde bis 1 Stunde, bevorzugt von 30 Sekunden bis 30 Minuten und höchst bevorzugt von 3 Minuten bis 20 Minuten durchgeführt wird. 5

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Formteilwerkzeugs zur Reinigung und/oder Aktivierung derselben vor der Plasmapolymerisation mit einem Gasplasma behandelt wird.

12. Formteilwerkzeug mit einer permanenten Entformungsschicht, herstellbar nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 11. 10

13. Formteilwerkzeug nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß an der Oberfläche der Entformungsschicht keine stark wechselwirkenden oder reaktiven Gruppen angeordnet sind.

14. Formteilwerkzeug nach Anspruch 13 dadurch gekennzeichnet, daß an der Oberfläche der Entformungsschicht ein hoher Anteil an CH₃- und CF₃-Gruppen vorliegt.

15. Verwendung eines Formteilwerkzeugs nach einem der Ansprüche 11 bis 14 zur Ausformung von Kunststoffgegenständen. 15

16. Verwendung nach Anspruch 15 zur Ausformung von Gegenständen aus Polyurethan.

17. Verwendung nach Anspruch 16 zur Ausformung von Gegenständen aus Polyurethanschaum.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

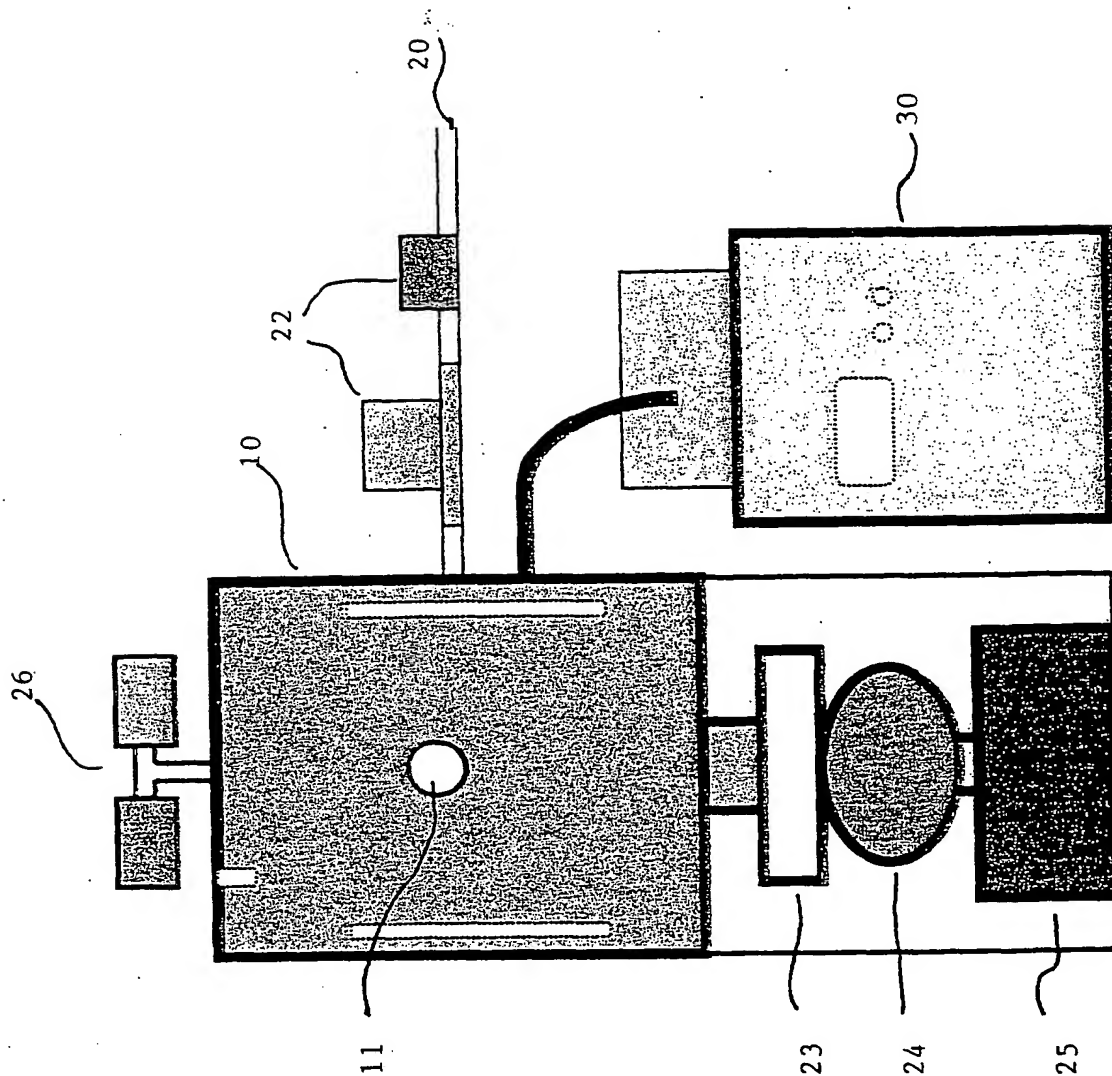


Fig. 1